



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002063917 A

(43) Date of publication of application: 28.02.02

(51) Int. Cl. H01M 8/02
H01M 8/04

(21) Application number: 2000248034

(71) Applicant: SONY CORP

(22) Date of filing: 18.08.00

(72) Inventor: HIKUMA KOICHIRO

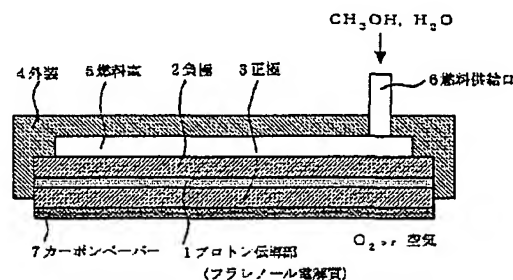
(54) ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ITS USAGE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a cross over phenomenon, promote a drop of voltage and output power, improve fuel efficiency and give wider choices for electrode catalyst in a fuel cell which makes use of a combination of a solid electrolyte and a direct methanole method (methanole is directly oxidized with water).

SOLUTION: The fuel cell is provided with a negative electrode 2, a positive electrode 3, and a proton conductive part 1 held between these electrodes, made of a fullerenol electrolyte, and methanole and water are supplied to the negative electrode 2 from a fuel supply opening 6.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



特開 2002-63917

(P 2002-63917 A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002. 2. 28)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テーマコード* (参考)

H01M 8/02
8/04H01M 8/02
8/04M 5H026
L 5H027

審査請求 未請求 請求項の数 14

OL

(全11頁)

(21) 出願番号 特願2000-248034 (P2000-248034)

(22) 出願日 平成12年8月18日 (2000. 8. 18)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 日隈 弘一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー
株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

Fターム(参考) 5H026 AA08 CX05 EE05 EE11 HH00

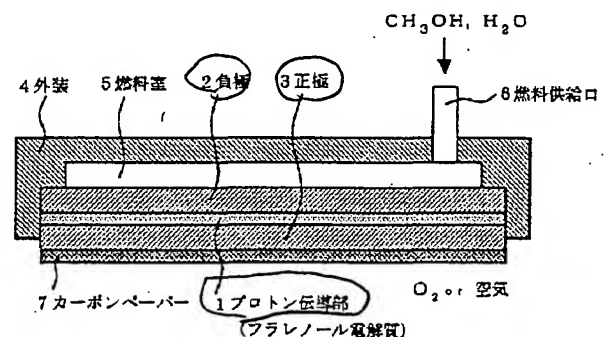
5H027 AA08 MM08

(54) 【発明の名称】電気化学デバイス及びその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 固体電解質と直接メタノール法（メタノールを水で直接酸化する）との組み合わせを利用する燃料電池において、クロスオーバーの現象を防止し、電圧や出力の低下を高め、燃料効率を向上させるとともに、電極触媒の選択幅を広くすること。

【解決手段】 負極2と、正極3と、これら両極間に挟持されたプロトン伝導部1とからなり、プロトン伝導部1はフラレノール電解質からなり、燃料供給口6から負極2に向かってメタノールと水を供給する燃料電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、前記プロトン伝導体が、フラーレンの炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体を主成分として含み、且つ前記第1極においてメタノールと水とを反応させてプロトンを生成するように構成した電気化学デバイス。

【請求項2】 燃料電池として構成され、前記第1極側にメタノール及び水の供給部を設けた、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項3】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$ (Y は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。)である、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項4】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ のいずれかより選ばれる基である、請求項3に記載の電気化学デバイス。

【請求項5】 前記フラーレンが、球状炭素クラスター分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等)である、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項6】 前記第1極が、白金族の触媒を担持した導電材料からなっている、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項7】 前記白金族の触媒が白金及びビルテニウムのうち少なくとも白金からなっている、請求項6に記載の電気化学デバイス。

【請求項8】 第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、前記プロトン伝導体がフラーレンの炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体を主成分として含む電気化学デバイスを使用するに際し、前記第1極にメタノールと水とを供給し、反応させてプロトンを生成する電気化学デバイスの使用方法。

【請求項9】 燃料電池として用いる、請求項8に記載の電気化学デバイスの使用方法。

【請求項10】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$ (Y は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。)とする、請求項12に記載の電気化学デバイスの使用方法。

【請求項11】 前記プロトン解離性の基を、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ のいずれかより選ばれる基とする、請求項10に記載の電気化学デバイスの使用方法。

【請求項12】 前記フラーレンを、球状炭素クラスター分子 C_m ($m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等)とする、請求項8に記載の電気化学デバイスの使用方法。

【請求項13】 前記第1極を、白金族の触媒を担持し

た導電材料から構成する、請求項8に記載の電気化学デバイスの使用方法。

【請求項14】 前記白金族の触媒を白金及びビルテニウムのうち少なくとも白金から構成する、請求項13に記載の電気化学デバイスの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学デバイス及びその使用方法に関する。

10 【0002】

【従来の技術】メタノールを燃料とする燃料電池は、メタノールの分解の差異により次のように分類できる(図2参照)。一つは、メタノールを水などと反応させていったん水素ガスに分解し、この水素ガスを燃料電池の負極側に供給するもので、メタノール改質型燃料電池と称される。

【0003】もう一つは、メタノールを水素ガスに転換せずに負極上で直接、水と反応させるダイレクトメタノール(以下直接メタノールと称する。)型と称される燃料電池である。

【0004】この直接メタノール型燃料電池の利点は、メタノールを液体の形で貯蔵できるので、水素ガスを貯蔵する水素型に比べ、効率的にも安全性の点からも優れていること、しかもガス改質器などは不用となるから、前記改質型よりも構造的に簡易化(ポータブル化)できることである。

【0005】ところで、燃料電池の実用性を更に高める目的にはそれをより小型に、より簡易化することが必要であるが、作動に $200^{\circ}C$ を超えるような高温が要求されたり、液体電解質を用いるような燃料電池では、その目的を達成することが著しく困難である。

【0006】それに対し、高分子固体電解質を用い、且つ直接メタノール法を適用した燃料電池は、前記目的達成のために、より好ましいと考えられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このように構成された燃料電池でも問題が生じている。

【0008】たとえば、高分子固体電解質としてパーフルオロスルホン酸樹脂(例えばDupont社製のNafion(R))を採用し、且つ前記直接メタノール型に構成された燃料電池が既に開発されている。

【0009】この燃料電池の高分子固体電解質は、電池の作動に際し、そのプロトン伝導の機構に関連して電解質の膜内に大量の水分が存在することが必要である。

【0010】しかしながら、この燃料電池では、負極(燃料極)から電解質膜内に水とともに大量のメタノール分子が混入してしまい、遂にはこのメタノール分子が正極に到達し(クロスオーバー現象)、このため電圧や出力が低下し、燃料効率が下がることがある。

【0011】また、直接メタノール型の燃料電池には、

?

より高い触媒能が要求されるが、現状ではそれを満たす触媒材料は見出されてはいないので、作動温度を150℃前後まで昇温することによって、既存の触媒の能力を向上させることが、現実的な手段として好ましい。

【0012】しかし、Nafion等の高分子固体電解質は、材料自身が有する性質から作動温度の上限は80℃に限定されているので、そうした手段を講ずることは難しい。

【0013】本発明は上記事情を改善するためになされたもので、その目的は、200℃以下で作動する固体電解質と直接メタノール法の組み合わせを利用する燃料電池等の電気化学デバイス及びその使用方法において、クロスオーバーの現象を防止して電圧や出力、燃料効率を向上させ、更には電極触媒の選択性も広くした、電気化学デバイス及びその使用方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の電気化学デバイスは、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、前記プロトン伝導体が、フラーレンの炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体を主成分として含み、且つ前記第1極においてメタノールと水とを反応させてプロトンを生じさせるように構成したことを特徴とする。ここで、「プロトン解離性の基」とは、電離によりプロトン(H⁺)を解離しうる官能基を意味する(以下、同様)。

【0015】また、本発明の電気化学デバイスの使用方法は、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、前記プロトン伝導体がフラーレンの炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体を主成分として含む電気化学デバイスを使用するに際し、前記第1極にメタノールと水とを供給し、反応させてプロトンを生じさせることを特徴とする。

【0016】このように、本発明の電気化学デバイス及びその使用方法は、固体電解質として前記フラーレン誘導体と、直接メタノール法とを巧みに組み合わせた新規な電気化学デバイス及び使用方法であり、そのフラーレン誘導体を主成分とする電解質は、水分を移動媒体としなくてもプロトン伝導性を発揮できるので、水分はメタノールとの反応に消費される必要最小限の量に抑制することができ、かつ、電解質をより緻密に形成することができる。したがって正極に向かって移動するメタノール水溶液の量は、極端に少なくなる。

【0017】したがって、本発明においてはクロスオーバー現象は殆ど発生せず、電圧や出力が向上し、燃料効率を高めることができる。また、上記電解質の材料の特性の故に燃料電池の作動温度も150℃以上に昇温できるので、触媒の選択幅が拡大し、既存の触媒のままで電極の触媒能を向上させることが可能である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態に基づいて本発明を更に具体的に説明する。

【0019】本発明において、プロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラーレン分子は、球状クラスタ分子であれば特に限定しないが、通常はC₃₆、C₆₀(図8(A)参照)、C₇₀(図8(B)参照)、C₇₆、C₇₈、C₈₀、C₈₂、C₈₄などから選ばれるフラーレン分子の単体、もしくはこれらの2種以上の混合物が好ましく用いられる。

【0020】これらのフラーレン分子は、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された(Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. Nature 1985. 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に5年後のことで、1990年に炭素電極のアーキ放電法による製造法が見出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

【0021】本発明者はこのフラーレン分子の誘導体につき、そのプロトン伝導性を種々検討した結果、フラーレンの構成炭素原子に水酸基を導入して得られるポリ水酸化フラーレンは、乾燥状態でも常温域を挟む広い温度範囲、即ち、水の凝固点や、沸点を超えた温度範囲(少なくとも160℃〜40℃)で高いプロトン伝導性を示すことを見出すことができた。そして、このプロトン伝導性は水酸基に替えて硫酸水素エステル基をフラーレンの構成炭素原子に導入したときに、より顕著になることが知見できた。

【0022】さらに詳述すると、ポリ水酸化フラーレンは、図6に示す如く、フラーレンに複数の水酸基を付加した構造を持ったものの総称であり、通称「フラレノール(Fullerenol)」と呼ばれている。当然の事ながら、水酸基の数やその分子内配置などには幾つかのバリエーションも可能である。フラレノールは1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された(Chiang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 1791)。以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特徴が注目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

【0023】本発明者は、そうしたフラレノールを図7(A)に概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子(図中、○はフラーレン分子を示す。)の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性(換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からのH⁺の解離性)を発揮することを初めて知見することができた。

【0024】このような効果は、フラレノール以外にたとえば複数の-O-SO₃H基をもつフラーレンの凝集体

をプロトン伝導体として用いることによっても発揮される。OH基がOSO₃H基と置き換わった図7(B)に示すようなポリ水酸化フラーレン、すなわち硫酸水素エステル化フラーレンも、やはりChiangらによって1994年に報告されている(Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S.; J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、一つの分子内にOSO₃H基のみを含むものもあるし、あるいはこの基と水酸基をそれぞれ複数、もたせることも可能である。

【0025】上述したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基やOSO₃H基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。また、これらの誘導体分子の基体となっているフラーレンはとくに求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高いOSO₃H基のみならず、水酸基等においても、水素イオンの電離の促進に大きく寄与してると考えられる。これが、本発明に用いるプロトン伝導体が優れたプロトン伝導性を示す理由の一つである。

【0026】さらに、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基およびOSO₃H基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明に用いるプロトン伝導体が実効的な伝導率を発現するもう一つの理由である。

【0027】本発明に用いるプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、フラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

【0028】更に本発明者の検討によれば、プロトン解離性の基は、前述した水酸基やOSO₃H基に限定する必要はない。

【0029】即ち、この解離性の基は式-XHで表わされ、Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。更には、この基は式-OH又は-YOHで表わされ、Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。

【0030】具体的には、前記プロトン解離性の基としては、前記-OH、-OSO₃H以外に-COOH、-SO₃H、-OPO(OH)₂のいずれかが好ましい。

【0031】但し、本発明では、フラーレン分子に導入する前記プロトン解離性の基の数は、フラーレン分子を構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5

個以上とするのがよい。なお、フラーレンのπ電子性を残し、有効な電子吸引力を出すためには、上記基の数は、フラーレンを構成する炭素数の半分以上が好ましい。

【0032】本発明に用いるプロトン伝導体の構成に必要な前記フラーレン誘導体を合成するには、後述の実施例に明らかなように、前記フラーレン分子の粉末に対し、たとえば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせることで、フラーレン分子の構成炭素原子に所望のプロトン解離性の基を導入すればよい。

【0033】こうして得られたフラーレン誘導体の粉末は所望の形状に、たとえばペレットや薄膜に加圧成形したり、又は濾過による成形を行うことができる。この際、バインダーは不必要であり、成形体は実質的にフラーレン誘導体からなっており、このことは、プロトンの伝導性を高める上でも、プロトン伝導体の軽量化を達成する上でも有効である。

【0034】本発明に用いるプロトン伝導体は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体に前記フラーレン誘導体を主成分として好ましく適用することができる。

【0035】その中でも、本発明は燃料電池に適用することが特に好ましい。

【0036】その燃料電池におけるプロトン伝導のメカニズムは図2及び図9の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は第1極(たとえば負極又は水素極)2と第2極(たとえば正極又は酸素極)3との間に挟持され、解離したプロトン(H⁺)は図面矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

【0037】図1には、燃料電池の一具体例を示す。この燃料電池1は、触媒をそれぞれ密着又は分散させた互に対向する負極2及び正極3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟着されている。また、負極2と外装4との間には燃料室5が形成され、この一端には燃料(メタノール及び水)供給口6が開口している。使用時には、負極2側では燃料供給口6から燃料としてメタノール及び水が供給され、図示しない排出口(これは設けないこともある。)から排出される。メタノールと水とは燃料室5を通過する間に負極2上で反応してプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、その表面で酸素又は空気と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0038】かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1でプロトンが解離しつつ、負極2側から供給されるプロトンが正極3側へ移動するので、プロトンの伝導率が高い特徴がある。従って、加湿装置等は不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

【0039】本発明の燃料電池等の電気デバイスに供給する燃料はメタノール及び水であり、この燃料は気体であっても液体であっても、気体と液体との混合物であってもよい。これらは図2の化学式に示すように第1極の表面近傍で反応してプロトンと電子と二酸化炭素を生成し、そのプロトンはプロトン伝導部1を経て第2極3に達し、そこで酸素又は空気と反応して水を生成する。

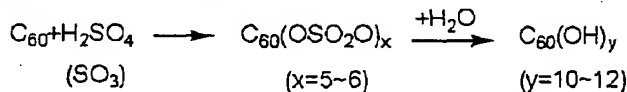
【0040】本発明では、第1極が白金族の触媒を担持した導電材料から構成されていることが好ましく、更には前記白金族の触媒が白金及びルテニウムのうち、少なくとも白金から構成されていることが好ましい。

【0041】本発明は、燃料電池に適用するのが最も好ましいが、第1極又は第2極の少なくとも一方がガス極であること、更に具体的に言えば、空気電池にも適用可能である。

【0042】さらに前記第1極及び第2極の少なくとも一方が、活性物質性電極であることが望ましい。

【0043】以下、実施例の説明に入る前に、本発明に不可欠なフラーレン誘導体及びプロトン伝導体の製法並びにプロトン伝導率の測定法につき、例を挙げて詳細に説明する。ただし、本発明は以下に限定されない。

【0044】＜例1のポリ水酸化フラーレンの合成＞＊



【0045】＜例1のポリ水酸化フラーレン凝集ペレットの製造＞次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm²であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これを例1のペレットとする。

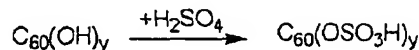
【0046】＜例2のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（全エステル化）の合成＞これも同様に、前記の文献を参考にしておこなった。ポリ水酸化フラーレンの粉末1gを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献中に示されている、すべての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルと確認できた。

【0047】上記の反応は、例えばC₆₀・(OH)_yについて次のように表わすことができる（以下、同様）。

＊の合成は、文献（Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）を参考にしておこなった。C₇₀を約15%含むC₆₀/C₇₀フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素雰囲気下で60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄したあと、40℃にて減圧下で乾燥させた。さらに、この乾燥物を60mlのイオン交換水中に入れ、85℃で窒素によるバブリングを行いながら10時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈殿物を分離し、この沈殿物をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40℃で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されているC₆₀・(OH)₁₂のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。上記の反応は、例えばC₆₀について次のように表わすことができる。

【化1】

【化2】



【0048】＜例2のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造＞このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを例2のペレットとする。

【0049】＜例3のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（部分エステル化）の合成＞C₇₀を約15%含むC₆₀/C₇₀フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素の雰囲気下にて、60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。ただし、この場合のジエチルエーテルは脱水処理を行っていないものをういた。得られた沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献に示されている、部分的に水酸基とOSO₃H基を含むフラーレン

誘導体の IR スペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。この反応は、例えば C_{60} に *



【0050】＜例3のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造＞一部が硫酸水素エステル化されたこのポリ水酸化フラーレンの粉末 80 mg をとり、直径 15 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 5 トン/cm² であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約 300 ミクロンで、これを例3のペレットとする。

【0051】＜例4のフラーレン凝集ペレットの製造＞比較のため、前記実施例で合成原料に用いたフラーレンの粉末 90 mg をとり、直径 16 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 5 トン/cm² であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に比較的すぐれており、割合容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約 300 ミクロンで、これを例4のペレットとする。

【0052】＜例1～4のペレットのプロトン伝導率の測定＞例1～4のペレットの伝導率を測定するために、まず、ペレットと等しい直径 15 mm のアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに 7 MHz から 0.01 Hz までの交流電圧（振幅 0.1 V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気下で行った。

【0053】インピーダンス測定に関し、例1～3のペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部1は、電気的には、図10（A）に示すような等価回路を構成しており、抵抗10と容量11の並列回路で表されるプロトン伝導部1も含めて、第1極2と第2極3との間にそれぞれ容量12と12'とを形成している。なお、容量11はプロトンが移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表し、抵抗10はプロトンの動き易さのパラメータを表す。

【0054】ここで、測定インピーダンス Z は、 $Z = R_e(Z) + i \cdot I_m(Z)$ で表され、上記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

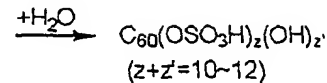
【0055】なお、図10（B）は、プロトン解離性の基を持たない通常のフラーレン分子を用いた場合（比較例4）の等価回路であり、図中の1aはフラーレン部である。

【0056】図11に、例1および例4におけるペレットについてのインピーダンス測定結果を示す。

【0057】これによれば、例4においては、複素イン

* ついて次のように表わすことができる（以下、同様）。

【化3】



ピーダンスの周波数特性 B はおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フラーレン自体の凝集体については荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導挙動は一切観測されなかった。それに比べて例1の場合 A は、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミニウム電極との間で荷電粒子のプロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミニウム電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラーノールの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

【0058】高周波数側に見られる円弧の X 軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができ、例1のペレットにおいては、およそ $5 \times 10^{-6} S/cm$ と計算される。更に、例2および例3のペレットについても同様の測定を行ったところ、例1の場合と全体の形状については同様なインピーダンスの周波数特性となった。ただし、円弧部分の X 切片から求められる伝導率は表1に示すようにそれぞれ異なる値となった。

【0059】

【表1】表1 プロトン伝導体ペレットの伝導率（25℃）

ペレットの種類	伝導率 (S/cm)
例1	5×10^{-6}
例2	9×10^{-4}
例3	2×10^{-5}

【0060】このように、水酸基が OSO_3H 基に置き換わると、ペレット中の伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりも OSO_3H 基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。そして、水酸基、 OSO_3H 基のどちらの場合も、または双方が混在する場合においても、この種のフラーレン誘導体の凝集体は、乾燥雰囲気中において、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

【0061】次に、例1のペレットを用い、上記の複素インピーダンス測定を 160℃ から -40℃ までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロット

として示したのが図12である。このように、160℃から-40℃において伝導率が直線的に変化していることがわかる。つまり、この図は、上記温度範囲において単一のイオン伝導機構が進行可能であることを示している。すなわち、フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体は、室温を含む広い温度範囲、特に160℃といった高温や-40℃といった低温においてもプロトンの伝導が可能である。

【0062】

【実施例1】

図1に示すような燃料電池を次の要領で製作した。まず、正極の触媒電極には、カーボン粉末に白金微粒子を担持させたものを用い、負極の触媒電極には、カーボン粉末に、白金とルテニウムのモル比1:1の混合微粒子を担持させたものを用いた。

【0063】プロトン伝導部、つまりフラーレン電解質の製膜には、硫酸水素化したフラーレン粉末に、重量比で5%のポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末を混合し、ノルマルメチルピロリドン(NMP)に溶解せしめたのち、この溶液を電極上に塗布し、乾燥した。

【0064】このようにして製作した燃料電池のセルに、燃料供給口を通じてメタノールと水のモル比1:1の混合液体を導入したところ、室温(23℃)で0.8Vの開放電圧が発生した。この電圧は時間が経過しても殆ど変化しなかった(図3参照)。

【0065】これは、フラーレン電解質の中でクロスオーバーの現象が起らなかったことを意味している。

【0066】それに対し、比較のため前記フラーレン電解質に替えてNafion117を用いた燃料電池のセル

(比較例1)は、同上の燃料を用いると、瞬間的な電圧発生が見られたが、直ぐに電圧の急激な低下が観察できた(図3参照)。更に、この場合、燃料としてメタノールと水のモル比1:5の混合液体を用いたところ、電圧は何とか継続的に発生したが、時間の経過とともに変化した。

【0067】図4に電圧と電流密度の関係を示す。これに明らかなように、全電流範囲において、実施例1の燃料電池は、比較例1の燃料電池に対し、高い電圧を保持し、高出力を得ることができた。

【0068】実施例2

次に、実施例1の負極の材料をPtとRuの混合微粒子からPtのみに変えた燃料電池を製作し、これを150℃に保持し、燃料供給口からメタノールと水のモル比1:1の混合蒸気を導入した。得られた電圧と電流密度の測定値を図5に示す。

【0069】直接メタノール型の燃料電池では、メタノールの直接酸化により中間生成物として一酸化炭素が副生し、これが白金等の触媒に吸着されて触媒能が低下することがある(但し、実施例1においては、ルテニウムの併用により一酸化炭素が二酸化炭素に変化して離脱す

るために白金等の触媒の劣化は防止される。)

【0070】しかしながら、図5の結果によると、フラーレン電解質を用いた本実施例の燃料電池では150℃まで昇温できるので、一酸化炭素の吸着による白金触媒の触媒能の低下がある程度抑制され、発電にさしたる支障が生じないことが分る。

【0071】それに対し、電解質としてNafion117を用いた比較例1の燃料電池では、150℃まで昇温すると、通常の蒸気圧では膜内の水分を保持できなくなるので、作動しなくなり、発電を行なうことはできなかった。

【0072】

【発明の作用効果】以上に明らかなように、本発明の電気化学デバイス及びその使用方法是、固体電解質の主成分として前述したフラーレン誘導体と直接メタノール法とを組み合わせることでプロトンの発生及び発電を行なうので、クロスオーバーの現象を防止し、電力や出力を高め、燃料効率を向上させるとともに、電極触媒の選択幅を広げることができる。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す燃料電池の縦断面図である。

【図2】本発明におけるプロトン伝導体の概略構造及びそのプロトンの供給源たるメタノールの分解方法を示す模式図である。

【図3】本発明の一実施例の燃料電池における発生電圧と時間の関係を、比較例のそれと比べて示すグラフである。

【図4】同、発生電圧と電流密度との関係を示すグラフである。

【図5】本発明の他の実施例の燃料電池で得られる電圧と電流密度の関係を示すグラフである。

【図6】本発明に用いるフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

【図7】同、フラーレン誘導体の凝集体の例を示す模式図である。

【図8】同、フラーレン誘導体の母体であるフラーレン分子の構造図である。

【図9】プロトン伝導のメカニズムを示す模式図である。

【図10】本発明に用いたペレット状フラーレン誘導体の電気的な等価回路を比較して示す図である。

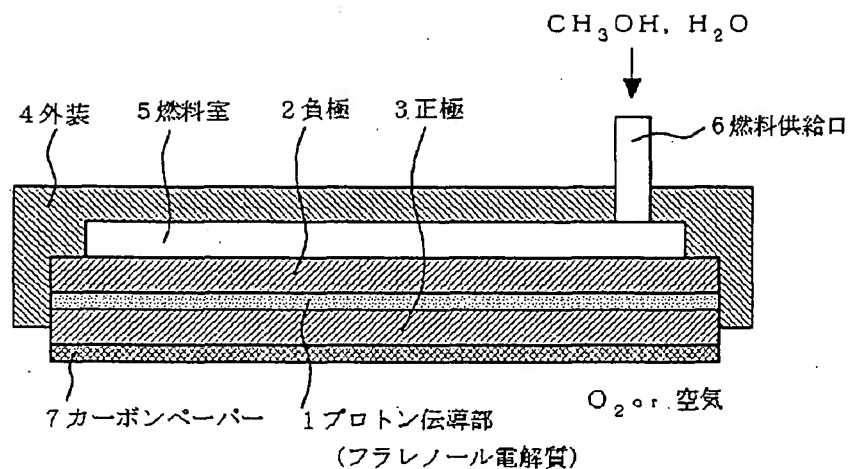
【図11】同、複素インピーダンスの測定結果を比較して示す図である。

【図12】同、プロトン伝導率の温度依存性を示す図である。

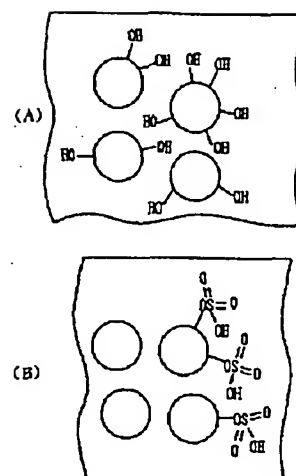
【符号の説明】

1…プロトン伝導部、2…負極、3…正極、4…外装
5…燃料室、6…燃料供給口、7…カーボンペーパー

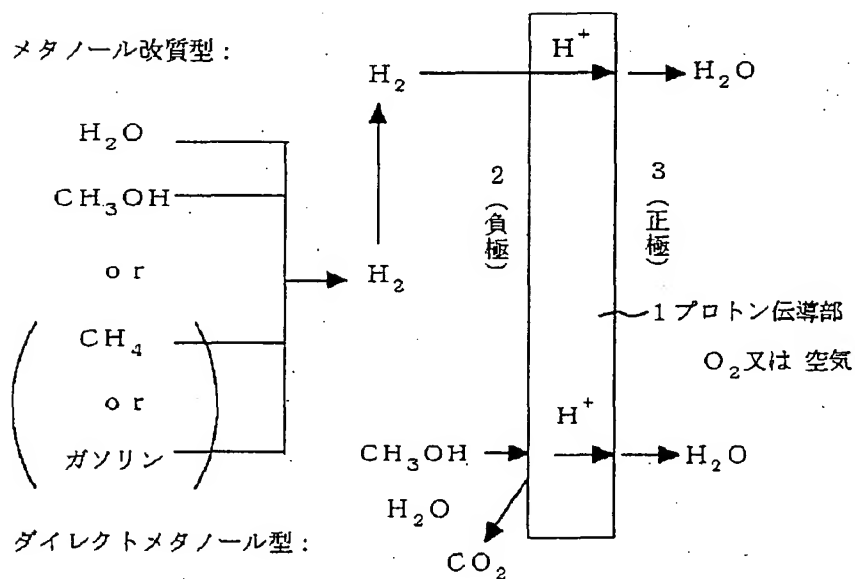
【図1】



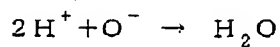
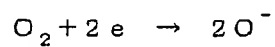
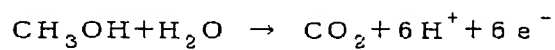
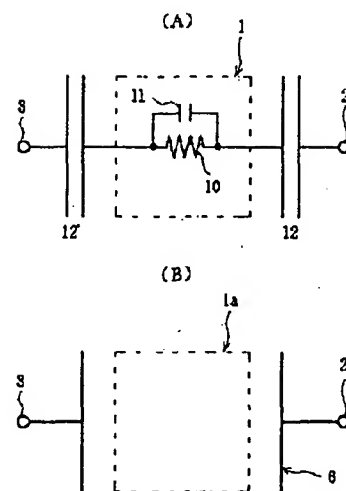
【図7】



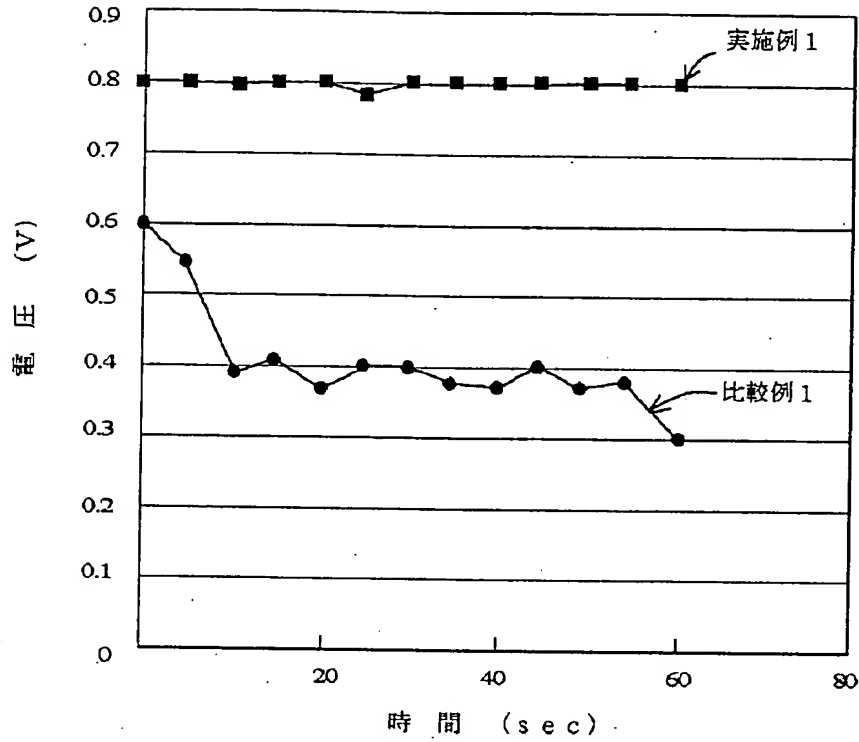
【図2】



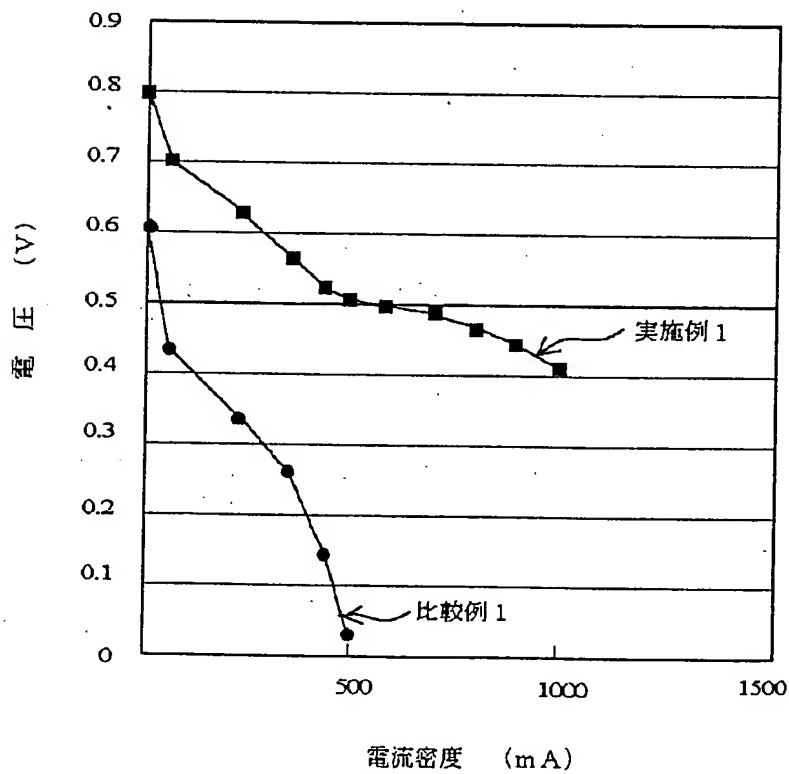
【図10】



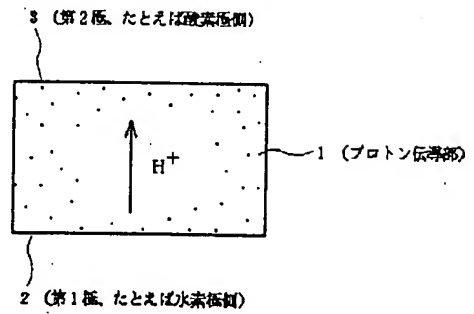
【図3】



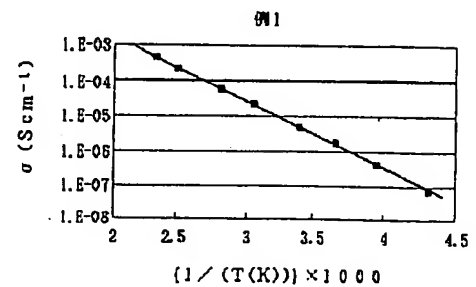
【図4】



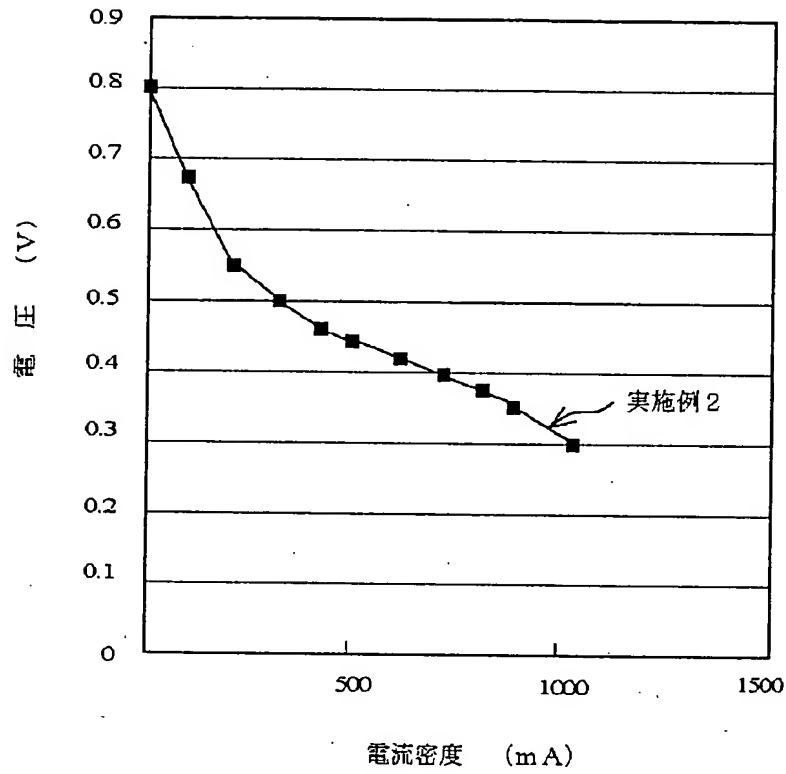
【図9】



【図12】

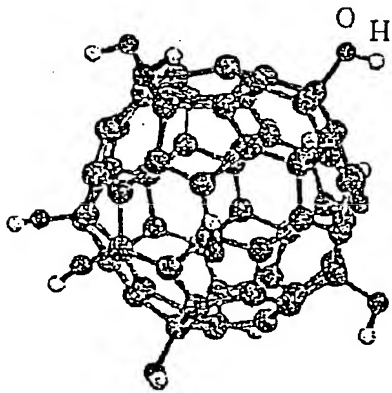


【図 5】

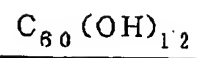
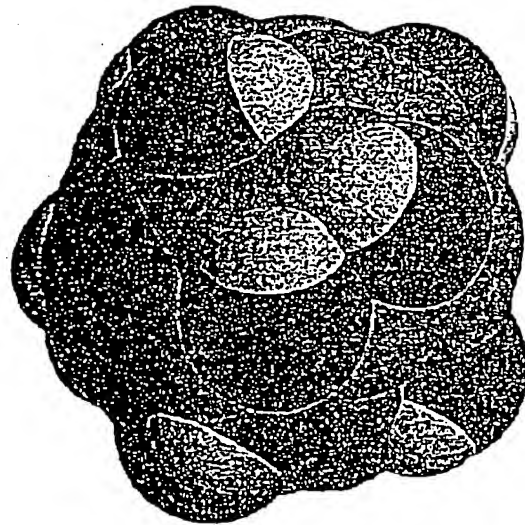


【図 6】

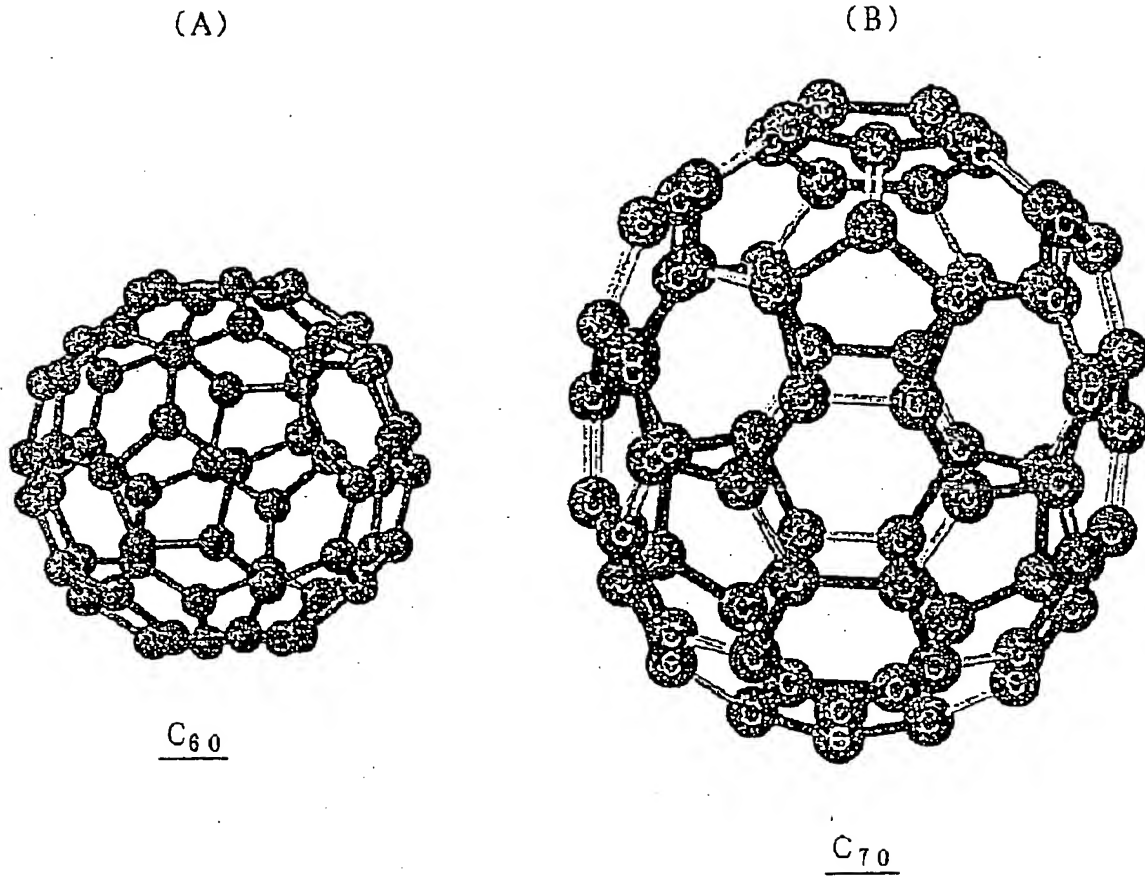
(A)



(B)



【図8】



【図11】

